

薄膜梯度扩散(DGT)技术在土壤重金属中的研究进展

叶文娜, 石彬丽

(商丘工学院, 河南 商丘 476000)

摘要 薄膜梯度扩散技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)现阶段在对于有效态重金属的研究中得到很好的应用,包括在土壤、水体和沉积物中的有效态重金属方面,与传统的提取方法相比更加有效。DGT技术在测量水体和沉积物中的有效态重金属方面已经有了比较成熟的标准方法,对于土壤重金属的应用还在研究中。本文主要介绍了DGT装置的基本原理、装置的发展过程,并且对历年来DGT技术在土壤重金属研究中的实例进行详细阐述,认为在对土壤环境研究上DGT技术是一种有效的方法,并对DGT技术未来的发展进行了展望。

关键词 薄膜梯度扩散技术;土壤;重金属

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)04-0010-03

土壤环境的优劣对于人们的日常生活至关重要。土壤污染一旦遭到污染,首先会对农产品的质量产生很大的影响,土壤中的一些难降解污染物,在植物体内积累,然后人们食用这些农产品,通过这样的食物链,最终这些难降解的物质会在人体内富集,例如,湖南的镉大米事件,就对人体健康产生很大的危害。土壤污染相比于其他的环境污染,具有一些特点,通常污染前期农产品不会出现太明显的症状,但是一旦植物呈现病害状态,往往土壤污染已经达到一定程度,并且是不可逆的。根据2014年的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国重金属污染点位超标率为19.40%。最新统计结果表明,重金属污染耕地占总耕地面积的20%左右^[1]。由此可见,重金属对于土壤环境的污染状况不容乐观。

在过去的土壤污染研究中,对于重金属污染进行的评价,主要是以重金属的总量来预测重金属污染对于生物的影响。土壤中的重金属总量越高,往往也意味着重金属在土壤中的富集程度相对较高。后来,有研究人员发现,土壤环境中各种物质的存在形态不同,对于土壤环境的影响也不同,进而对于生物的毒害程度也不一样^[2]。其中有效态重金属的含量能更好地预测生物体内重金属的含量,而总量的测量对于重金属在土壤中迁移能力不能很好地解释,因此,不能通过测定土壤中的重金属总量去评估重金属对生物的影响。

对于测定土壤中有效态重金属的方法有很多,但是不同的提取剂所适用的土壤环境不一样,而且对于

不同种类的重金属,提取效果也不同,所以目前对有效态重金属的提取以及分析还没有一套标准的方法。五步提取方法以及BCR连续提取方法是最广泛使用的。测定土壤中重金属的传统方法,可以在一定程度上显示重金属的生物有效性。但是在野外土壤采样和样品的提取过程中,我们需要考虑到重金属的形态可能会因为环境的改变而发生变化,并且不同的化学提取剂对于不同种类的重金属提取效果不同,因此对于有效态重金属的传统提取测定方法还处在优化研究中。1994年,英国科学家Davison^[3]等人发明了薄膜梯度扩散技术,可以有效地确定自然界中重金属的生物活性状态。该技术现已广泛地应用于水体、土壤、沉积物金属、类金属以及营养因子的测定。

1 薄膜梯度扩散技术

薄膜梯度扩散技术的理论基础是Fick第一扩散定律,重金属离子基于浓度差能够渗入扩散相与结合相快速结合,并且可以同步测定多种重金属元素,在富集时间内随金属离子会依靠扩散膜两边的浓度差进行扩散,在固定相上提供重金属离子的累积量,所以,对于那些浓度差波动比较大的离子的测定研究,DGT技术能适合应用。

1.1 DGT装置及其原理

DGT装置主要由过滤膜、扩散膜(扩散相)和吸附膜(结合相)以及固定这3层膜的塑料外套组成。这3层膜依此排序放于装置的底座上,其中最外层的过滤膜主要是避免周边杂质进入DGT装置中。扩散膜

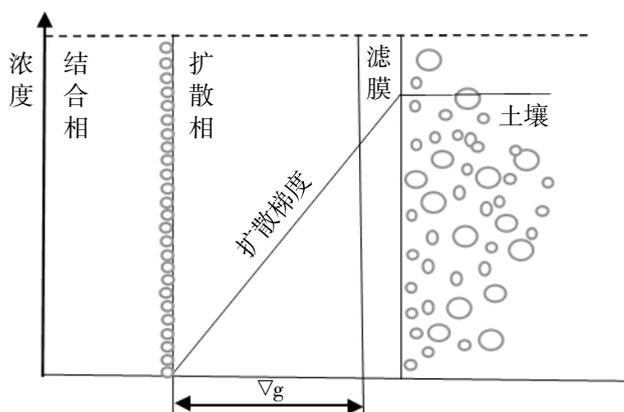


图 1 薄膜扩散梯度原理

有一定的孔径，能够让离子依靠浓度差自由扩散，溶液中的离子由浓度高的一侧穿过扩散相，进入结合相中。吸附膜（结合相）主要是固定从扩散相扩散来的重金属离子，结合相带有的高分子化合物，能将传输来的重金属离子进行配位^[4]。在富集时间内待测物质的离子浓度会逐渐降低，基于扩散机理就会导致固定相的金属离子会向孔隙水中进行释放，通过对固定相上的重金属离子进行提取确定待测物的浓度。

1.2 扩散相

扩散相是 DGT 设备中很重要的组成部分，最早所采用的是聚丙烯酰胺凝胶为扩散膜，扩散相的凝胶膜是带有一定孔径的，可以控制一定粒径范围内的离子通过，从而保证传输离子的质量，而且还能保护最终需要提取重金属离子的结合相不受外界环境的干扰。随着对 DGT 技术的进一步研究，对于扩散膜有了新的发现，一些研究人员提出酰胺基可以和金属离子发生配合反应，所以近年来有部分研究学者提出用色谱分析纸、琼脂凝胶和透析膜组成扩散相的部分，或者用聚丙烯酰胺与其他膜联用作为扩散膜，而且通过实验结果发现，这种联用的扩散膜有比较好的效果。刘斌^[5]等使用的扩散相是选择了透析膜，在实验过程中发现，与监测物质在环境中的自由扩散相比，因为有扩散边界层的存在，物质在透析膜中的扩散过程受其他环境因素的干扰减少，所以说测定的结果更加可靠。对于 DGT 装置扩散相的应用材料还在更深入的研究中。

1.3 结合相

DGT 技术的结合相是可以固定从扩散相扩散来的离子的，是因为它的分子结构中含有一些官能团，可以提供配位电子对，与待测物质发生配位反应。在不同的取样条件下，想要达到不同的实验目的，有多

种结合相可以进行选择，去测定不同的环境下的不同重金属元素。我们一开始使用的结合相是螯合树脂 Chelex-100，能与 Cd、Zn、Cu 等多种重金属反应，对于同步测定多种有效态重金属效果比较显著，而且这种制作而成的吸附膜对于酸度的耐受范围也比较大。后来又有研究者发现了可以作为代替 Chelex-100 的新的结合相—柱层析固相，实验发现所测定的结果也比较可靠。之前对于固定相的研究一直是固态的，在后来的研究中，又发现了液态结合相的 DGT 装置，液态结合相的使用相较于固态结合相，有很多优点，也能够解决一些固定相所存在的问题。首先对于固态结合相的 DGT 装置，与扩散相连接比较紧密，会导致操作存在一定的困难，液态结合相不存在这种问题，而且对于固态结合相上重金属离子的提取之前，需要有一个淋洗的步骤，将固定相表面的其他物质冲洗干净，液态结合相没有这项步骤，DGT 装置的精密度和准确性得到了提升^[6]。液态结合相大多数是应用于室内实验和野外水体中的金属离子的测定。对于土壤中重金属有效性的研究，很少会使用液体结合相的 DGT 装置。

2 DGT 技术在土壤中的应用

生物对于土壤中重金属的富集与有效态重金属的含量相关性最高，而与测定有效态重金属的传统方法相比，DGT 技术能更有效地评价土壤所受污染的程度，不同地方的供试土壤，理化性质有很大的差别，北方的土壤偏碱性，南方的土壤偏酸性，土壤的肥沃度也不同，相对来说农田土壤的有机质含量更高，对于传统的方法，这些土壤理化性质的不同，会对实验结果产生一定的影响，但是有研究表明 DGT 技术受土壤理化性质的影响非常小。因此，当前 DGT 技术已经广泛应用于不同土壤中多种重金属生物有效态的预测。

国内外大量研究表明,无论是可以控制环境条件理想状态下的室内盆栽还是环境变化比较大的野外采集实验,DGT技术都能够很好地预测土壤中重金属的生物有效性。

Song^[7]等的供试植物选择的是铜超富集植物和耐铜植物,研究比较了DGT方法和传统的化学提取法(1mol/L NH₄NO₃)的不同,研究表明,两种植物中的铜含量与有效态铜含量有很好相关性。与土壤中铜的总含量、NH₄NO₃提取的铜浓度以及Cu²⁺活度相比,DGT测定的有效态浓度用来评价植物中铜含量更加可靠。

高慧^[8]等采用DGT技术与传统提取方法分析了贵州省复合污染土壤中Cd的吸收富集规律,利用盆栽试验将DGT技术测定的Cd含量与传统化学提取剂(HNO₃、DTPA、HCl和CaCl₂)测定的土壤Cd含量进行比较,发现DGT可以更有效地融合土壤环境因子对重金属活性态变化的影响,也就是说DGT技术受其他环境因素的影响较小,其检测值与马铃薯、白菜和玉米作物的吸收量有更好的相关性。

陈莹^[9]等人选取重庆4种理化性质差异较大的农田土壤进行,通过将DGT技术与传统提取方法(提取剂包括CaCl₂、NH₄OAc、HCl、EDTA和DTPA)进行比较,发现传统方法中选取的提取剂不同所适用的土壤类型不同,DGT技术对于不同性质土壤的重金属的测定结果都与黑麦草中的重金属含量有较好的相关性。

大量的研究表明,DGT技术在评价土壤重金属污染状况以及对植物的毒害作用方面有较好的效果,并且明显优于其他传统化学提取方法,DGT提取的土壤多种重金属含量与多种植物的吸收量具有显著相关性。由于DGT技术具有理论体系比较完善,技术比较成熟,所需设备小、结果可靠性高等特点,因此DGT技术作为原为取样技术之后会有更好的发展。

3 DGT 技术未来的发展

DGT技术现以逐渐成为研究土壤重金属有效性的重要方法。对于DGT技术未来的发展有几个热门方向,也是DGT技术待解决的几个方面:

1. 开发新的扩散相和结合相。由于自然环境比较复杂,特别是在进行野外原位试验时,虽然DGT装置有不同的扩散相和结合相可供选择,但是对于不可控的环境因素在很大程度上仍然受到限制。应该继续加大对DGT装置扩散相和结合相的研究,使其在不同的测量条件下可选用不同的扩散相和结合相,或者研究出受环境影响较小的扩散相或结合相,可适用于不同环境下不同的重金属元素的测定。

2.DGT装置前处理方法的优化。目前,虽然国内外研究DGT学者越来越多,但是始终没有一个统一的标准,例如前处理的过程,包括DGT装置放置的时间,提取液的体积以及提取时间等,没有统一的标准方法,这就导致研究结果不具有可比较性,所以迫切需要一套最优的前处理方法的优化。

3.DGT装置的简便化。DGT技术不仅要考虑到平坦表层土壤的使用,还应适用于比较复杂的地质条件下的土壤。因此应开发新的DGT装置,以满足更加多样化环境条件下的原位测定,而且,当前用于土壤重金属研究中的DGT装置在对固定相中的离子的过程中,存在一定的操作困难,也需要进一步进行优化。

4.DGT装置的国产化。目前,我国的DGT技术仍然处于实验室初始研究的阶段,实验过程中所使用的DGT装置更多的还是进口产品,应该尽快将DGT装置实现国产化和工业化。

参考文献:

- [1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J].农业环境科学学报,2017,36(09):1689-1692.
- [2] 罗军,王晓蓉,张昊,等.梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用I:工作原理、特性与在土壤中的应用[J].农业环境保护,2011,30(02):205-213.
- [3] Davison W., Hooda P.S., Zhang H., et al. DGT measured fluxes as surrogates for uptake of metals by plants[J].Advances in Environmental Research,2000,03(06):550-555.
- [4] 周子若,彭驰,姜智超,等.DGT和CaCl₂提取下冶炼场地及周边土壤Cd固液分配特征[J].中国环境科学,2022,42(09):4248-4254.
- [5] 刘斌.薄膜扩散梯度技术对水体中不同形态Cu(II)的测量[D].沈阳:东北大学,2008.
- [6] 吴利军.梯度扩散薄膜技术(DGT)应用于土壤重金属有效态测定的分析研究[D].北京:北京交通大学,2017.
- [7] Song J, Zhao F J, Zhao F J, et al. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils[J]. Environmental Pollution,2004,128(03):307-315.
- [8] 高慧,宋静,吕明超.DGT和化学提取法评价贵州赫章土法炼锌区污染土壤中镉的植物吸收有效性[J].农业环境科学学报,2017(10):74-81.
- [9] 陈莹,刘汉燧,刘娜,等.农地土壤重金属Pb和Cd有效性测定方法的筛选与评价[J].环境科学,2021,42(07):3494-3506.